

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04195049 A

(43) Date of publication of application: 15.07.1992

(51) Int. Cl. G03F 7/027
H05K 3/06

(21) Application number: 02325844
(22) Date of filing: 28.11.1990

(71) Applicant: HITACHI CHEM CO LTD
(72) Inventor: ICHIKAWA TATSUYA
KUSHIDA MASATAKA
MINAMI YOSHITAKA

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND
LAYERS LAMINATED BY USING SAME

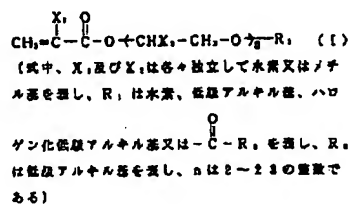
(57) Abstract:

PURPOSE: To improve developability, resist form, and plating resistance by using a specified copolymer derived from plural monomers.

CONSTITUTION: The composition to be used comprises an additionally polymerizable unsaturated compound having at least 2 ethylenically unsaturated double bonds in the molecule, a photopolymerization initiator, and a binder and the laminate is formed by using this composition. The binder comprises acrylate or methacrylate represented by general formula I in an amount of 5 - 70wt.% of the total binder, and further 5 - 70wt.% methacrylate having ethylenically unsaturated carboxylic acid in an amount of 20 - 50wt.%, and

a glass transition point of $\geq 50^{\circ}\text{C}$, when it is homopolymerized, and 1 - 10 alkyl groups. This copolymer derived from the multiple monomers is formed so as to have an weight average molecular weight of $5 \times 10^4 - 2 \times 10^5$. In formula I, each of X_1 and X_2 is independently H or methyl; R_1 is H, lower alkyl, haloalkyl, or $-\text{CO}-R_2$; R_2 is lower alkyl; and n is an integer of 2 - 23.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A) 平4-195049

⑮ Int. Cl.⁵G 03 F 7/027
H 05 K 3/06

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

9019-2H
6921-4E

⑭ 公開 平成4年(1992)7月15日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光重合性組成物及びこれを用いた積層体

⑯ 特 願 平2-325844

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 市 川 立 也 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑲ 発 明 者 梶 田 昌 孝 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

⑳ 発 明 者 南 好 隆 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

明 細 書

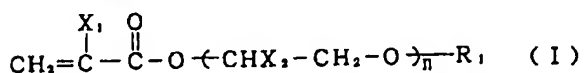
1. 発明の名称

光重合性組成物及びこれを用いた積層体

2. 特許請求の範囲

1. 分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性不飽和化合物、光重合開始剤及び結合剤を含有する光重合性組成物において、結合剤が次の(A)、(B)及び(C):

(A) 一般式(I)



(式中、X₁及びX₂は各々独立して水素又はメチル基を表し、R₁は水素、低級アルキル基、ハロ

ゲン化低級アルキル基又は $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}_2$ を表し、R₂は低級アルキル基を表し、nは2~28の整数である)で示されるポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール構造を有するアクリレート又はメタクリレート、

(B) α, β-エチレン性不飽和カルボン酸及び

(C) ホモポリマーとしたときのガラス転移温度が50℃以上で、炭素数が1~10個のアルキル基を有するメタクリレート、

の各群から少なくとも一種ずつ選ばれた成分から誘導された繰返し単位から成り、重量平均分子量が50000~200000の多元共重合体であることを特徴とする光重合性組成物。

2. 結合剤が(A)成分5~70重量%、(B)成分20~50重量%及び(C)成分5~70重量%[(A)+(B)+(C)=100重量%]からなる多元共重合体である請求項1記載の光重合性組成物。

3. 支持フィルム上に請求項1又は2記載の光重合性組成物の層を積層してなる積層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光重合性組成物及びこれを用いた積層体(以下感光性フィルムと称する。)に関する。

(従来技術)

従来、プリント回路板の製造分野において、エ

ッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びこれを用いて得られる感光性フィルムが広く用いられている。プリント回路板は感光性フィルムを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング又は、めっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剝離除去する方法によって製造される。

感光性フィルムを用いたプリント回路板の製造においては、現像処理した硬化膜の形状によって、次工程のエッチング、めっき処理後のライン形状が大きく左右されてしまうことが知られている。つまり、硬化膜のライン形状（以下レジスト形状と略称する）に、凹凸があれば、生産したプリント回路板の銅のライン形状もそれに応じて凹凸が生じ、欠陥となる。

また、従来のアルカリ現像型感光性フィルムでは、現像時間が長く作業性に劣るものであった。この現像時間を短縮する方法として、結合剤ポリマー中のカルボキシル基の含有量を増加させる手

法があるが、この手法ではレジスト形状に凹凸が生じてしまい、未だ工業的実施は困難である。

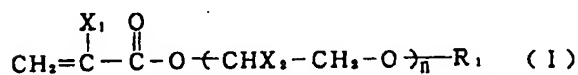
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記の従来技術の問題を解決し、現像性が良好で、レジスト形状、耐めっき性に優れた光重合性組成物及び感光性フィルムを提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を含有する付加重合性不飽和化合物、光重合開始剤及び結合剤を含有する光重合性組成物において、結合剤が次の(A)、(B)及び(C)：

(A) 一般式 (I)



〔式中、X₁及びX₂は各々独立して水素又はメチル基を表し、R₁は水素、低級アルキル基、ハロ

ゲン化低級アルキル基又は $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}_2$ を表し、R₂

は低級アルキル基を表し、nは2～23の整数である）で示されるポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール構造を有するアクリレート又はメタクリレート、

(B) α、β-エチレン性不飽和カルボン酸及び

(C) ホモポリマーとしたときのガラス転移温度が50℃以上で、炭素数が1～10個のアルキル基を有するメタクリレート

の各群から少なくとも一種ずつ選ばれた成分から誘導された繰り返し単位から成り、重量平均分子量が50000～200000の多元共重合体であることを特徴とする光重合性組成物及びこれを用いた積層体に関する。

本発明に用いる結合剤を構成する繰り返し単位は、上記のように(A)成分、(B)成分及び(C)成分の各群から少なくとも1種ずつ選択された成分から成るものである。ここで、(A)成分は、前記一般式(I)で示されるポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール構造を有するアクリレート又はメタクリレートである。一般式

(I)において、nは2～23の整数であるが、nが1であると、レジストの柔軟性が劣る。また、nが23を越えると、レジストの耐水性、耐現像液性、耐溶剤性、耐薬品性（例えば、耐めっき性）等が劣る。(A)成分の好ましい具体例としては、NKエステルM-90G(X₁=-CH₃、X₂=-H、R₁=-CH₃、n=9、新中村化学製、商品名)、NKエステルM-230G(X₁=-CH₃、X₂=-H、n=23、新中村化学製、商品名)、NKエステルM-60PG(X₁=X₂=R₁=-CH₃、n=6、新中村化学製、商品名)等を挙げることができる。

(B)成分は、α、β-エチレン性不飽和カルボン酸であり、その好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸又はその無水物、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、p-ビニル安息香酸等を挙げることができる。アクリル酸又はメタクリル酸が特に好ましい。

(C)成分は、炭素数1～10個のアルキル基を有するメタクリレートである。炭素数が10個を超えるアルキル基を有するメタクリレートを用いると、コールドフローが起こり、不都合である。

(C)成分の好ましい具体例としては、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボニルメタクリレート等が挙げられる。これらのうちメチルメタクリレート及びエチルメタクリレートが特に好ましい。

本発明に用いられる結合剤を構成する(A)、(B)及び(C)の群は、それぞれが結合剤として必要な性能を満たすために好ましい含有量の範囲が存在する。成分(A)は、感光層に柔軟性を付与するために必要なだけ含有されるが、結合剤の全重量基準で5～70重量%が好ましい。そして5重量%未満では柔軟性が不足する傾向があり、70重量%を超えると、過度に柔軟となり、コー

ルドフローの耐性が不足する傾向がある。成分

(B)は、弱アルカリ水溶液での現像性を与えるものであり、結合剤の全重量基準で20～50重量%が好ましい。20重量%未満では弱アルカリ水溶液での現像が困難であるのに対し、50重量%を超えると、光重合し、硬化したレジスト像の弱アルカリ水に対する耐性が不足してレジスト像に欠陥を生じ易い。一方、成分(C)は、レジストのアルカリ現像液、エッチング液、めっき液などの薬品に対する耐性を付与する成分であり、結合剤の全重量基準で5～70重量%が好ましい含有量の範囲である。5重量%未満では、前記薬品への耐性が不足する傾向があり、70重量%を超えると、耐アルカリ性が高すぎるため現像性が不足する傾向がある。

本発明に用いられる結合剤は、(A)、(B)及び(C)成分を通常の方法で共重合させ、多元共重合体として得ることができる。溶液重合によって共重合させる場合、重合溶媒としては、メチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエ

ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセート等などが好ましい。

重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が使用できる。

本発明において結合剤として用いる多元共重合体の重量平均分子量は50000～200000であることを必要とする。この重量平均分子量が50000未満であると、レジストの機械的強度、耐現像液性、耐溶剤性、耐薬品性等が劣る。また200000を超えると、現像時間が著しく長くなり、不都合である。

結合剤として好ましい重合体の具体例を第1表に示すが、これのみに限定されるものではない。これらの重合体は、当業者には公知の任意の重合技術により製造することができる。

(以下余白)

第 1 表 結 合 剤

結合剤 番号	単 量 体 組 成 (重量%)	重 合 溶 媒	重量平均分子量
1	NKエステルM-90G (5.0)	メチルグリコール	120,000
	メチルメタクリレート (56.7)		
	2-エチルヘキシルアクリレート (15.3)		
	メタクリル酸 (23.0)		
2	NKエステルM-90G (10.0)	"	140,000
	メチルメタクリレート (51.7)		
	2-エチルヘキシルアクリレート (15.3)		
	メタクリル酸 (23.0)		
3	NKエステルM-230G (5.0)	"	110,000
	メチルメタクリレート (56.7)		
	2-エチルヘキシルアクリレート (15.3)		
	メタクリル酸 (23.0)		
4	NKエステルM-60PG (5.0)	"	125,000
	メチルメタクリレート (56.7)		
	2-エチルヘキシルアクリレート (15.3)		
	メタクリル酸 (23.0)		

本発明に用いられる分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性不飽和化合物としては、例えば、1種又は2種以上の化合物を存在させることができる。好ましい具体例としては、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(メタアクリレート又はアクリレートを意味する、以下同じ)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノール

Aポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等が挙げられる。

重合性不飽和化合物の含有量は、光重合性組成物の全重量基準で、好ましくは約7.5~55重量%、より好ましくは約15~45重量%である。この含有量が7.5重量%未満であると、レジストの機械強度、耐現像液性、耐薬品性(例えば、耐めっき性)等が劣る傾向がある。55重量%を越えると、密着性が低下する傾向がある。

本発明に用いられる光重合開始剤としては、前記重合性不飽和化合物の重合を開始せしめる単一の化合物、又は2種以上の化合物を組合わせた光重合開始剤系は全て用いることができる。好ましい具体例としては、次の化合物を挙げることで

きる。ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4,

5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体などが挙げられる。

光重合開始剤又は光重合開始剤系の含有量は好ましくは光重合性組成物の総重量基準で約0.1~10重量%である。該配合量が少なすぎると、充分な感度が得られず、多すぎると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不充分となることがある。

本発明の光重合性組成物には、必要に応じてp-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、ロイコクリスタルバイオレット/トリプロモメチルフェニルスルホン等のイメージング剤、ビス(N, N'-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等の密着性付与剤、アンテージ500(川口化学工業社製、商品名)等の熱重合禁止剤、染料、マラカイトグリーン等の顔料、SH-193(トーレシリコン社製、商品名)等の充填剤などを配合するこ

とができる。

本発明の光重合性組成物は、金属面、例えば、銅、ニッケル、クロム、好ましくは銅の上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、保護フィルムを被覆して用いるか、又は感光性フィルムとして用いられる。光重合性組成物層の厚みは、用途により異なるが、通常、乾燥後の厚みで10~100 μ m程度である。液状レジストとした場合は、保護フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムが用いられる。感光性フィルムは、ポリエステル等の支持フィルム上に光重合性組成物を塗布し、乾燥し、該組成物の層を積層し、必要によりポリオレフィン等の保護フィルムをさらに積層して得ることができる。光重合性組成物は、必要に応じて他の溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

前記の光重合性組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が照射された後、現像液で現像され、レジストパターンとされる。この際用いられる活性光線

としては、例えばカーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。現像液としては安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられ、例えば、一般の溶剤現像型のフォトレジストでは、1, 1, 1-トリクロロエタン等が、アルカリ現像型のフォトレジストでは炭酸ナトリウムの希薄溶液等が用いられる。現像の方法には、ディップ方式、バドル方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

現像後に行われる電気めっきには、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴(硫酸ニッケル-塩化ニッケル)めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどがある。

(実施例)

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明

するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

メタクリレート

実施例 1～6

(以下余白)

前記の第1表に記載した結合剤あるいは比較のために後記の第2表に記載した比較用結合剤を含み、他の要素は同一の下記光重合性組成物溶液を得た。

光重合性組成物溶液の組成		重量部
結合剤(第1表及び第2表記載)の		
95重量%溶液		171.4
ベンゾフェノン		4.5
N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン		0.17
ビス(N, N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-5-カルボキシー		
1, 2, 3-ベンゾトリアゾール		0.1
トリプロモメチルフェニルスルホン		1.0
ロイコクリスタルバイオレット		1.0
マラカイトグリーン		0.04
ビスフェノールAデカオキシエチレン		

第2表 比較用結合剤

結合剤番号	単量体組成(重量%)	重合溶媒	重量平均分子量
5	エチルアクリレート	メチルグリコロール	101,000
	メチルメタクリレート		
	シクロヘキシルメタクリレート		
	メタクリル酸		
6	メチルアクリレート	メチルグリコロール	97,000
	メチルメタクリレート		
	2-エチルヘキシルアクリレート		
	メタクリル酸		

次いで、この光重合性組成物溶液を25 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約10分乾燥して感光性フィルムを得た。光重合性組成物の乾燥後の膜厚は50 μ mであった。

一方、銅箔(厚さ3.5 μ m)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板(日立化成工業社製、MCL-E-61)の銅表面を#800のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を60℃に加熱し、その銅面上に前記光重合性組成物を120℃に加熱しながらラミネートした。

次いで、このようにして得られた基板に、ネガフィルム(アートワーク)を使用し、3KWの高圧水銀灯(オーク製作所製、HMW-201B)で70mJ/cm²の露光を行った。

次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥ぎ取り、80℃の1重量%炭酸ナトリウム水溶液を1.0kg/cm²で60秒間スプレーすることにより未露光部を除去した。

得られた基板を下記の条件でめっきした。

(a) 脱脂工程

エンプレートPC-455 (メルテックス社製)
(25容量%)、25℃で2分

(b) 水洗工程

2～3槽、各20～40秒

(c) ソフトエッチング工程

過硫酸ナトリウム(150g/l)、25℃で
2分

(d) 水洗工程

2槽、各20～40秒

(e) 硫酸浸漬工程

10容量%、25℃で1～2分

(f) 硫酸めっき工程

メルテックス社製カップグリーンPCM浴

組 成	
硫酸銅	75.0 g/l
硫酸(98%)	190.0 g/l
塩酸(35%)	0.1 g/l
カップグリーンPCM	5.0 ml/l

(j) 水洗工程

2～3槽、各30～60秒

めっき後、乾燥し、直ちにセロテープを貼り、これを垂直方向に引き剥がして(90°ピールオフ試験)レジストの剥がれの有無を調べた。次いで、45℃の3重量%水酸化ナトリウム溶液を1.5 kg/cm²で200秒間スプレーすることにより光硬化部分を剥離し、乾燥後上方から光学顕微鏡でめっきもぐりの有無を観察した。観察結果を第3表に示す。

第 3 表

	結合剤 番号	90°ピール オフ試験	めっきもぐり の有無
実施例1	1	剥がれなし	なし
実施例2	2	"	"
実施例3	3	"	"
実施例4	4	"	"
比較例1	5	剥がれあり	あり
比較例2	6	剥がれなし	"

純水

全量1ℓになるまでの量

20～25℃、2.0～2.5 A/dm²、

50～60分

(g) 水洗工程

2～3槽、各30～60秒

(h) ホウフッ化水素酸浸漬工程

42%ホウフッ化水素酸(20容量%)、

25℃で1～2分

(i) 半田めっき

メルテックス社製プルティン浴

組 成	
Sn(BF ₄) ₂ (45%)	64 ml/l
Pb(BF ₄) ₂ (45%)	22 ml/l
ホウフッ化水素酸(45%)	200 ml/l
プルティンLAスターター	40 ml/l
プルティンLAコンダク	
ティビティーソルト	20 g/l

純水

全量1ℓになるまでの量

20～25℃、1.0～1.8 A/dm²、

10～18分

(発明の効果)

本発明の光重合性組成物は、プリント回路板の製造に有用であり、現像性、レジスト形状及び耐めっき性に優れた感光性フィルムを得ることができ。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦